

钛中氧标样的研制——配比熔炼法

张克顺 周静漪 周盛年

一、前言

现在国内外在金属中气体(氮、氢、氧)分析中采用多种形式的测定仪器和分析方法。由于使用仪器的条件和标校方法的不同,造成分析数据紊乱,给正确应用分析结果判断材料性能带来困难。为了能统一不同分析方法和仪器的测定结果,采用准确可靠的标准样品,是达到分析结果一致的主要方法。

但是,由于气体元素大部分在金属中不稳定,给研制标准样品带来不少困难,因此,国内在近几年才逐步开展了这方面工作。金属中气体分析用的标准样品,一般通过下述步骤研制:炼制和选择均匀度合格的样品,选取有代表性的稳定准确或先进的仪器和方法,进行分析;对数据进行处理,定出标准值及误差;提供使用范围、样品处理的详细说明。本标样的研制过程,就是从上列几个环节进行工作。为适应工作需要,我们首先研制了钛及钛合金中含氧标样。

在国外,苏联曾用加入二氧化钛作为增氧剂,制备出了不同含氧量的纯钛(BT1)和钛合金(BT6-C)中携氧标样^[1]。日本钢铁协会介绍了在还原铁粉中掺入异丙醇铝作为增氧剂的方法^[2,3]。国内,宝鸡有色金属研究所用切削增氧的方法研制成功五种钛及钛合金含氧标样^[4]。这些资料是我们研制过程中的主要参考。

我们于1979年开始,采用添加二氧化钛作为增氧剂控制含氧量,直接配比熔炼,研制出钛中含氧标样。在研制过程中逐步解决了控制增氧量,采用专用工艺确保氧在钛中的均匀分

布,经过金相检验、X光衍射分析及15个单位17种不同仪器和方法的测定,并经过抽样分析和鉴定会现场分析,证明本标样性能良好。在由冶金部、科学院、一机部和三机部一些单位参加的鉴定会确认:定值准确、可靠,均匀度良好,达到国内外同类标样水平,可供分析仪器和钛、钛合金中氧分析方法的校验。此标样曾参加日内瓦国际标准物质会议交流。经美国国家标准局(NBS)和日本三个公司的分析,结果均符合定值要求。

本标样的研制成功,对掌握制样工艺,氧含量的均匀分布及检验,标准值及误差的确定等方面,取得了一定经验,为金属中气体分析标样生产立足国内、满足科研生产急需及今后制备标样,打下了基础。

二、研制工艺

选取纯净的海绵钛作为原材料,经挑选粉碎,混合均匀,取多点分析,确定原材料中氧的初始含量。按规定的氧含量范围,加入纯二氧化钛(TiO_2)进行配比熔炼。当规定氧含量为 K_b ,海绵钛的原始氧含量为 K_0 ,钛配料总量为 $Q(g)$ 时,二氧化钛的加入量 Q_{TiO_2} 可按下式计算:

$$Q_{TiO_2} = 2.5 \times 10^{-6} [K_b - (K_0 + \sum K_i)] \times Q$$

将二氧化钛以铝箔等份包裹,均匀地压入海绵钛电极中心,以500吨侧压机制成 $\phi 60 \times 450$ 毫米电极,焊接起来,在50kg真空电弧炉内炼制成 $\phi 98 \times 540$ mm电极,再进行二次熔炼,制成 $\phi 145 \times 500$ mm电极。

为了使氧在钛样中弥散分布均匀,设计了

山字形反浇铸成型工艺。将上述二次炼制电极于50kg真空电弧凝壳炉中熔炼，并立即反浇铸成两块 $32 \times 150 \times 350$ 毫米的坯锭。经X光探伤检验，切除有缩孔部位。

铸锭扒去表层约2.5毫米，分别加工成6块 $23 \times 100 \times 150$ 毫米坯锭，送入 980°C 高温炉中并保持20分钟，取出，立即在热轧机上轧制成3mm厚的板材。冷却后，吹砂清除表面层，酸洗至表面出现金属光泽，冷轧成厚度为2.3mm的板材。剪切成为 $2.3 \times 2.5 \times 100$ mm的条形样品，分装保存，备用。

反浇铸成型工艺见图1。

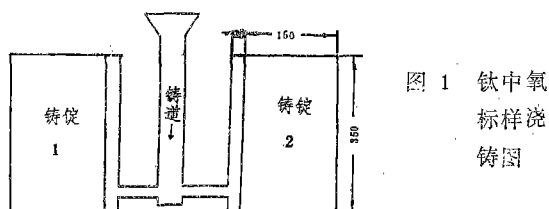


图1 钛中氧
标样浇
铸图

三、标样性能的检验

1. 配比效果

本标样的原材料含氧量为860ppm，按配比成含氧量2400ppm计算，以增氧量1540ppm加入二氧化钛，实际上最终定值2740ppm，可见工艺过程中的增氧量为340ppm。样品中的全氧量分配比为：基体占31%，添加剂(TiO_2)占56%，工艺过程增入12.4%。这说明样品中有一半以上的含量是根据要求配比调节的。

2. 工艺过程的考察

海绵钛的原材料，含氧量波动较大，在690~1200ppm之间，添加二氧化钛经两次熔炼后，中心部位含量为2000~2500ppm，表层含量则为3500~4000ppm。经过凝壳炉熔炼反

浇铸后的样品，分取12个部位切样分析，结果为2550~2630ppm，已接近定值数，相对标准偏差仅为4%。这就证明凝壳炉电弧熔炼和反浇铸工艺对样品中含氧量的弥散均匀起主导作用。其余加工程序影响较小。

3. 金相检验

将样品切割横断面进行横向金相检查，金属相图(图2)表明：相纹清晰，致密均匀。

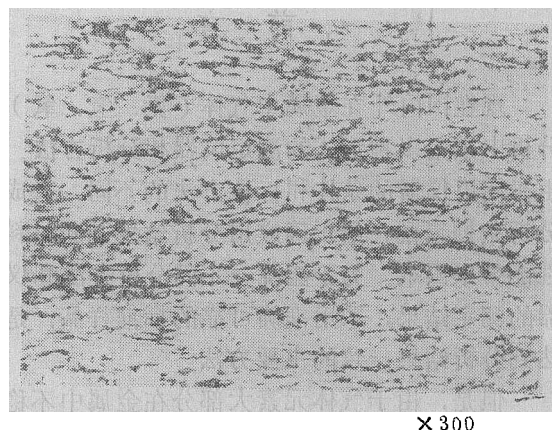


图2 样品横向金属相图

4. X光衍射分析检验

由于配比熔炼的增氧剂是二氧化钛，因此二氧化钛中的氧能否以间隙固溶体状态均匀地弥散于钛基体中，将决定本工艺的质量。为证明有无二氧化钛残存于钛基体中，采用X光衍射分析检验。以电解法和酸溶法捕集氧化物，分别获得下列相图(图3和图4)，两种方法均未发现有二氧化钛(TiO_2)相存在于样品中。

5. 样品的均匀度检查

对于冷轧成型的样品，在剪切之前，分取不同部位，进行多点测定，并以极差法^[9]检查样品的均匀度。本样品的取样部位及分析结果分别见图5和表1。

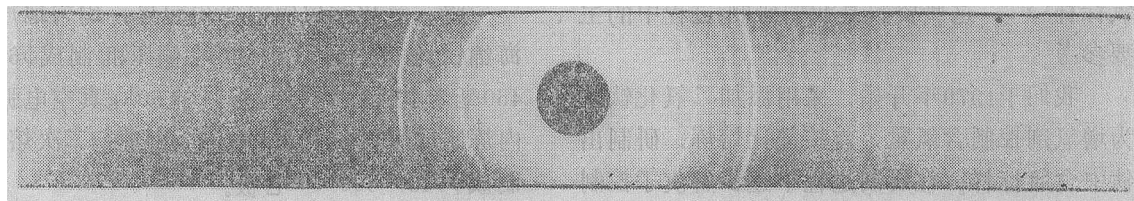


图3 电解法X光衍射相图

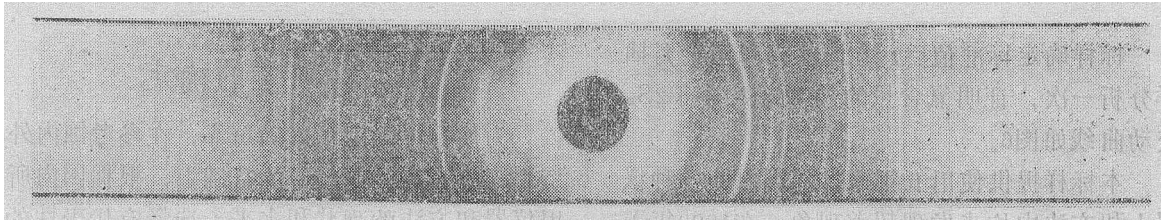


图 4 酸溶法X光衍射相图

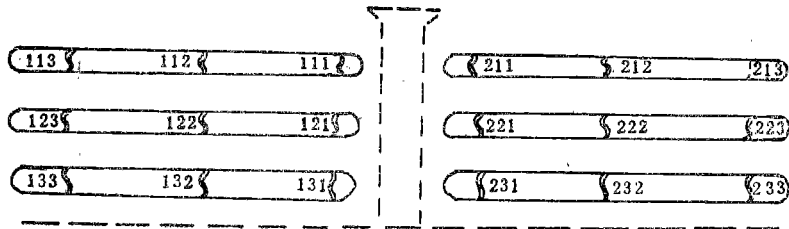


图 5 板材取样部位图

表 1 板材不同部位氧的分析数据

序 号	编 号	分 析 数 据 [O] %			组内极差 γ_i	平 均 值 \bar{X}
		1	2	3		
1	111	0.266	0.267	0.270	0.004	0.268
2	112	0.271	0.268	0.279	0.011	0.272
3	113	0.261	0.260	0.277	0.017	0.266
4	121	0.265	0.268	0.272	0.007	0.268
5	122	0.266	0.278	0.282	0.016	0.275
6	123	0.267	0.262	0.284	0.022	0.271
7	131	0.270	0.274	0.262	0.012	0.269
8	132	0.264	0.276	0.262	0.014	0.267
9	133	0.282	0.278	0.276	0.006	0.279
10	211	0.283	0.273	0.280	0.010	0.279
11	212	0.280	0.276	0.270	0.010	0.275
12	213	0.276	0.284	0.271	0.013	0.277
13	221	0.272	0.278	0.269	0.009	0.273
14	222	0.265	0.262	0.263	0.003	0.263
15	223	0.262	0.273	0.264	0.011	0.266
16	231	0.270	0.276	0.268	0.008	0.271
17	232	0.265	0.263	0.274	0.011	0.267
18	233	0.286	0.262	0.276	0.024	0.275

上列18组数据即18个部位的氧测定值, 组内平均极差 $\bar{\gamma}_i = 0.012$, 若以极差法^[8] 检验其均匀度, 分别取 $m=18, n=3, \alpha=0.05$, 查表求得 $A=1.8$, 平均值极差 $R_0 = A \times \bar{\gamma}_i = 1.8 \times$

$0.012 = 0.022$, 而 $R = X_{max} - X_{min} = 0.279 - 0.263 = 0.016$, 由于 $R \leq R_0$ 从而证明本标样总体氧含量的分布是均匀的。

6. 抽样分析及现场考核

标样确定标准值后,在四年内每两个月抽样分析一次,证明氧含量的变动值均小于 $2S$ 。变动曲线如图6。

本标样提供使用五年来,在国内外各种仪器上和方法中均未发现超差现象。在1980年美国LECO公司于北京举办的座谈会上,以TC 136仪器现场测定,北京钢铁研究总院于1981年举办的电导法和库仑法测氧仪鉴定会上进行了表演测试,结果如表2所示。

四、标准值的确定

为使标样的定值准确可靠,在参考国内外资料〔3,4,5,6,7,10〕的基础上,根据国内所用仪器和方法的现状和水平,选择有代表性的方法和仪器,作为选定分析单位的主要依据。

各种方法的分布及主要分析条件列于表3,其中有的单位采用美国标样NBS SRM355、356钛及钛合金中氧标样校准了方法和仪器,提高了分析数据的准确性。

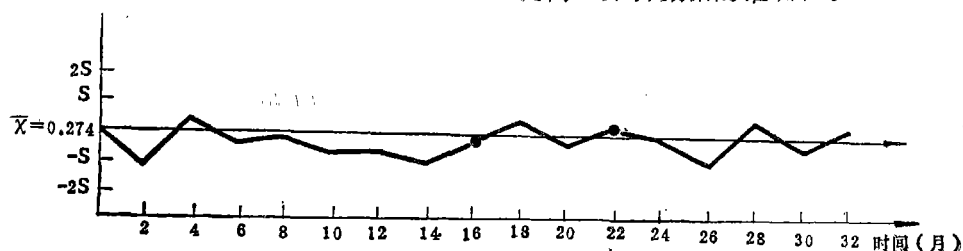


图 6 不同时间分析结果趋势图

表 2 现场测试记录

牌 号	原 含 量 〔O〕%	美 国 LECO TC-136	钢铁研究总院 电流碳弧-电导法	钢铁研究总院 高频熔融-库仑法
Ti-02	0.274	0.2791 0.2812	0.258 0.278	0.276 0.270
平 均 值	0.274 ± 0.007	0.280	0.268	0.273

分析值与标准值之差均小于 $2S$ 。

表 3 方法分布、分析条件摘要表

序号	分 析 方 法	总数	分 析 条 件 摘 录
1	真空熔融—微压法	3	自制分析仪器, Ni-Sn浴, 10:1, $T=1900^{\circ}\text{C}$; 西德GA-01, Pt浴, +Sn1.5g, 5:1, $T=1850^{\circ}\text{C}$
2	高频熔融—库仑法	3	KLS-56, Ni-Sn浴, 5:1, $T=1850\sim 1900^{\circ}\text{C}$; Ni-Co-Sn浴, 可伐合金箔包样, $T=1950^{\circ}\text{C}$; 日本VK-2A, Ni-Sn浴, 一次造浴, $T=1900^{\circ}\text{C}$
3	脉冲加热—库仑法	4	MCS-805, Ni浴, 10:1, Ni箔包样; MCS-405, Ni-Sn浴, 10:1
4	高频熔融—红外法	1	自制分析仪, 经鉴定, Ni浴, $>10:1$, $T=1850^{\circ}\text{C}$
5	脉冲加热—红外法	3	GXH-902, Ni-Sn浴, $>10:1$; 美国LECO, Ro-18, Ni篮包样
6	脉冲加热—色谱法	3	SQM-1, Ni浴, $>10:1$; 美国LECO, TC-30, Ni浴, 10:1, He载气

各单位以指定方法分两次测定, 依次报出11个数据。将全部数据汇总, 计算出总平均值(\bar{X})和标准偏差(S), 以 $\bar{X} \pm 2S$ 为舍弃异常值的界线去衡量每一数据, 本标样的数据选取率为97%。

当然需对各种方法的分析值进行高斯分布运算, 分别计算出平均值(\bar{x}_i)、标准偏差(S_i)和方法的精密度(CV)%, 当方法分析值的精度大于10%时, 则舍弃本组数, 不参加总值运算。将余值算出总均值(\bar{X})和标准偏差(S), 作为定值。标准值确定的计算详见表4和表5。

当信度为95%的极限值为 0.274 ± 0.0038

对于上列数据, 以Dixon法、Grubbs法和2S法进行检验^[4,8], 每个数据均不应予舍弃。考虑到本样品选取分析方法较多, $N=17$,

用 $\frac{S}{\sqrt{n}}$ 或 $t \frac{S}{\sqrt{n}}$ 确定误差, 范围较窄。根据

目前国内气体分析现状, 在未确定标准方法的情况下, 经多方征求意见和探讨, 确定本标样取各种方法的均值进行定值运算, 即 $\bar{X} = 0.274$ (%), $S = 0.007$ (%)。

五、结 论

添加二氧化钛作为增氧剂, 进行配比熔炼, 经过选择原材料、二次熔炼、凝壳炉熔炼反浇铸、热轧、酸洗、冷轧等工艺, 确保了标样中氧含量的均匀分布。由于氧含量的一半以上以配比加入的二氧化钛量进行控制、调节, 致使根据要求制作不同含量范围的氧标样, 研制方便, 准确度高。

经本工艺制成的钛中含氧标样, 以金相检验、X光探伤和X光衍射分析, 并经过金属中气体分析的多种测氧仪器的分析以及美国、日本的检测, 证明本标样材质致密、综合性能好, 未发现偏析。在一些单位采用此标样作校准方法, 标定仪器, 使用四年来, 均未发现超差。美国NBS和日本矿业公司发来的测定结果列于

附表1、2中, 与国外同类标样的对照列于附表3中。

表 4 钛中氧标样定值表

N	\bar{X} [O] %	d	$d^2 \times 10^{-4}$
1	0.266	-0.008	0.64
2	0.280	+0.006	0.36
3	0.282	+0.008	0.64
4	0.279	+0.005	0.25
5	0.266	-0.008	0.64
6	0.286	+0.012	1.44
7	0.268	-0.006	0.36
8	0.274	0	0
9	0.279	+0.005	0.25
10	0.267	-0.007	0.49
11	0.283	+0.009	0.81
12	0.276	+0.002	0.04
13	0.263	-0.011	1.21
14	0.267	-0.007	0.49
15	0.269	-0.005	0.25
16	0.281	+0.007	0.49
17	0.269	-0.005	0.25

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{17} 4.654 & \quad \sum_{i=1}^{17} d^2 = 8.61 \times 10^{-4} \\ \bar{X} &= 0.274 \quad S = 0.0073 \\ & \quad \sigma = 0.0018 \end{aligned}$$

目前, 在国内尚没有金属中气体分析标准方法的情况下, 选取各类典型方法进行分析, 确定标准值, 具有一定的合理性, 给出标准偏差(S), 亦可使使用者根据所用仪器的条件不一而灵活掌握。

注: 本工作研制过程中曾得到相分析、金相检验、X光衍射分析、轧板车间、腐蚀车间、切板车间等工作同志的大力协作, 从事钛及钛合金冶炼和金属中气体分析的同志进行了大量的工作, 刘进庆, 王金友同志在审稿中提出了宝贵意见, 在此一并致谢。

单 位	分 析 方 法	分 析 数 据	[O] %	平均结果	标准偏差	相对标准偏差%
上海冶金所	真空-微压法	0.264, 0.273, 0.260, 0.262, 0.260, 0.263, 0.271, 0.268, 0.275, 0.266, 0.260		0.266	0.008	3.0
上海钢研所	西德GA-01	0.299*, 0.289, 0.283, 0.273, 0.284, 0.282, 0.282, 0.277, 0.280, 0.276, 0.274		0.282	0.007	2.7
西安430厂	真空-微压法	0.278, 0.285, 0.271, 0.289, 0.285, 0.274, 0.280, 0.281, 0.282, 0.289, 0.283		0.282	0.006	2.1
沈阳金属所	高频-库仑法	0.277, 0.280, 0.283, 0.280, 0.274, 0.280, 0.280, 0.272, 0.276, 0.282, 0.283		0.279	0.004	1.4
抚顺钢研所	高频-库仑法	0.266, 0.275, 0.272, 0.276 0.269, 0.256, 0.248*, 0.246*, 0.243*, 0.260, 0.255		0.261	0.012	4.6
宝鸡有色所	日本VK-2A	0.284, 0.280, 0.289, 0.289, 0.280, 0.281, 0.287, 0.289, 0.290, 0.282, 0.287		0.286	0.004	1.4
北京钢研院	脉冲-库仑法	0.267, 0.266, 0.268, 0.269, 0.267, 0.267, 0.270, 0.261, 0.270, 0.275, 0.272		0.268	0.004	1.5
抚顺铝厂	脉冲-库仑法	0.274, 0.256, 0.274, 0.276, 0.285, 0.257, 0.257, 0.265, 0.272, 0.294, 0.292		0.274	0.016	5.8
贵州170厂	脉冲-库仑法	0.278, 0.283, 0.281, 0.276, 0.282, 0.273, 0.278, 0.280, 0.276, 0.282, 0.283		0.279	0.011	3.9
三机部621所	脉冲-库仑法	0.261, 0.266, 0.270, 0.262, 0.265, 0.272, 0.276, 0.273, 0.258, 0.268, 0.268		0.267	0.006	2.2
上海有色所	高频-红外法	0.296, 0.286, 0.278, 0.296, 0.294, 0.293, 0.269, 0.277 0.278, 0.268, 0.277		0.283	0.011	3.9
北京有色院	美国LECORO-18	0.279, 0.272, 0.267, 0.266, 0.275, 0.260, 0.272, 0.296, 0.286, 0.283, 0.280		0.276	0.010	3.6
成都420厂	脉冲-红外法	0.273, 0.258, 0.249, 0.252, 0.271, 0.275, 0.258, 0.267, 0.259, 0.275, 0.259		0.263	0.009	3.4
航空部621所	脉冲-红外法	0.260, 0.268, 0.252, 0.264, 0.276, 0.278, 0.268, 0.270, 0.266, 0.256, 0.278		0.267	0.009	3.4
广东有色分院	美国LECo Tc-30	0.276, 0.270, 0.281, 0.256, 0.257, 0.269, 0.274, 0.264, 0.274, 0.266		0.269	0.008	3.0
贵州170厂	脉冲-色谱法	0.275, 0.288, 0.285, 0.273, 0.286, 0.278, 0.286, 0.285, 0.282, 0.276, 0.276		0.281	0.005	1.8
沈阳410厂	脉冲-色谱法	0.272, 0.262, 0.280, 0.244*, 0.254, 0.264, 0.238*, 0.280, 0.262, 0.270, 0.275		0.264	0.014	5.3
总 计	186个分析数据, 以土2S为舍弃线, 舍弃6个数据, 数据选取率96.8%			0.273	0.012	4.4

附表 1 美国国家标准局 (NBS) 1882年4月发来的报告

样 品	标 定 值, $\mu\text{g/g}$	分 析 值, $\mu\text{g/g}$
Ti-01	1200 \pm 50	1232 \pm 16
Ti-02	2740 \pm 70	2712 \pm 59
Ti-03	3170 \pm 100	3229 \pm 115

此分析值为四次分析的平均结果。

附表 2 日本分析结果(1981年9月)

分析单位	Ti-02 2740ppm		装 置 及 分 析 条 件
	\bar{X}_i	\bar{X}	
东邦チタン	2780 2770	2775	电 量 法
住友金属	2860 2820	2830	LECo TC-30石墨坩埚760-114, 熔样条件5.5KW, 电流1000~1058A, 抽出温度2800~3000°C, 标准: 标气
日本矿业	2774 2768 2859 2800 2867	2814	LECo TC-36石墨坩埚767-277S, 熔样电流1.1~1.2KA, 试样0.08~0.12g, Pt浴1.2~1.3 (箔或丝), 标准: LECo 501-646 315 \pm 10ppm
\bar{X}		2806	

附表 3 与国外同类标样比较表

国 别	美 国		日 本		苏 联		六 二 一 所
牌 号	SRM356	SRM355	H306	H307	BT1	BT6C	Ti-02
分 析 结 果 〔0〕%	NBS测定了72次的结果的定值, 经协作单位分析, 9个协作单位的平均值为1309 ppm, 5个在1S, 其余在2S范围内。	NBS63次测定的数据定值, 经协作单位分析, 10个协作单位分析平均值为2905 ppm, 5个在2S, 2个在3S, 5个在3S之外。	0.17 0.17 0.17 0.19 0.18 0.17 0.18	0.25 0.25 0.28 0.24 0.27 0.25 0.26	0.19 0.26 0.21 0.24 0.25 0.19 0.30 0.30 0.25 0.26	0.21 0.24 0.22 0.19 0.30 0.20 0.18 0.28 0.24 0.26	0.266 0.280 0.282 0.279 0.266 0.286 0.268 0.274 0.279 0.267 0.283 0.276 0.263 0.267 0.269 0.281 0.269
标准值 \bar{X}	0.1332	0.3031	0.18	0.26	0.23	0.23	0.274
标准偏差S	0.0077*	0.0057*	0.0076	0.011	0.042	0.040	0.0073
变动系数CV%	5.8	1.9	4.2	5.4	18.3	17.4	2.7
说 明	* 根据样本标示值, 未对原始数据进行运算。						

(下转第15页)

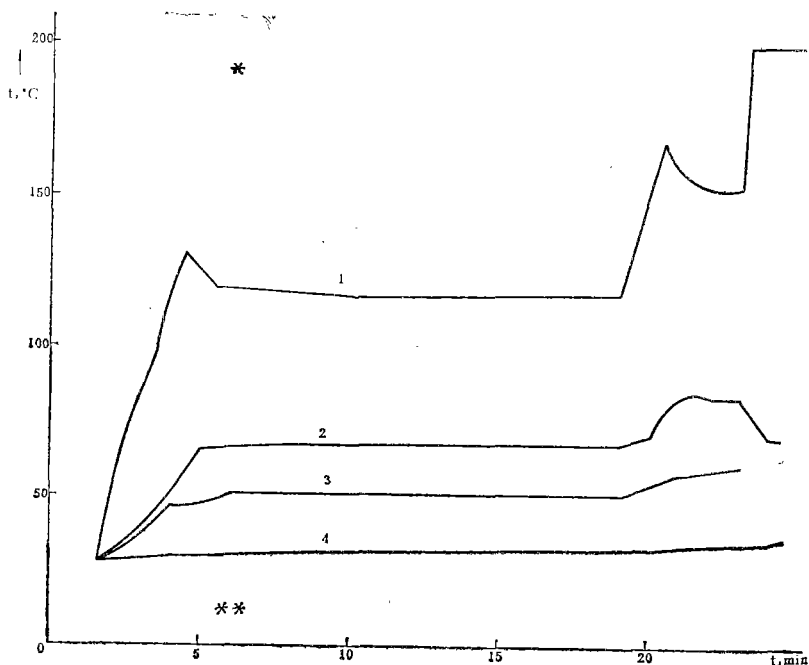


图 9 加温曲线与隔热效果曲线

- 1—加热曲线；
 2—601隔热垫表面的温度曲线（不通风）；
 3—601隔热垫表面的温度曲线（通风）；
 4—小舱内空间温度曲线。
 * 10-3不通风（23分钟后继续加温到200°C并通风）。
 ** 在200小时取下检查，易拉下，胶膜未软化。

之中。

3.601胶布 还用于某产品 作为低压密封。

十一年来的使用证明工作可靠，性能稳定，满足使用要求。胶布已批量供应。



（上接第29页）

参 考 资 料

- [1] Методы Определения и Исследования Состояния Газов в Металлах, 1968.
 [2] 金属材料の标准ガス分析方法，チタニウム协会編，1973年12月。
 [3] 日本铁钢标准试料の歩み，日本铁钢协会，1977年。
 [4] 钛合金气体标样制作技术总结，宝鸡有色金属研究所，1980年。
 [5] NBS Standard Reference Materials

Catalog 1979-80 Edition.

- [6] Certificate of Analysis Standard Reference Materials 355, 356 Oxygen in Titanium-base Materials, 1968.
 [7] ASTM (E178-68).
 [8] 新光金属，1979年。
 [9] NBS Journal of Research Section A, P483, Vol. 66A, No. 6, 11-12, 1962.
 [10] 金属中气体分析标样国外参考资料，三机部六二一研究所，1980年。
 [11] 钛、钛合金氧标准样品的研制，三机部六二一研究所，1982年。